

# Расчет энергии активации поверхностной самодиффузии атомов переходных металлов

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 25 июня 1998 г.)

На основании ранее разработанного когезионного подхода к описанию адсорбционных свойств атомов  $d$ -металлов на  $d$ -подложках проведен расчет самодиффузии по поверхностям (111) и (100)  $fcc$  и  $hcp$  металлов и (110)  $dcc$  металлов. Результаты расчета сопоставлены с данными расчетов других авторов и имеющимися экспериментальными данными.

Массоперенос по поверхности твердого тела, или поверхностная диффузия, является одной из важнейших стадий многих процессов, таких, например, как адсорбция и десорбция, гетерогенный катализ и рост кристаллов, смачивание и т.д. [1–4]. Важнейшим параметром поверхностной диффузии является энергия ее активации  $E_d$ . Экспериментально  $E_d$  определяют из температурной зависимости коэффициента диффузии  $D$ , подчиняющейся соотношению Аррениуса

$$D = D_0 \exp(-E_d/kT), \quad (1)$$

где  $D_0$  — предэкспоненциальный множитель. Температурный интервал измерения  $D$  в экспериментах с использованием полевого ионного микроскопа (FIM), как правило, невелик, так как при низких температурах диффузия затруднена, а при высоких адатомы слишком быстро уходят с острия микроскопа. Поэтому даже малые ошибки в определении коэффициента  $D$  могут приводить (и приводят) к большому разбросу значений  $E_d$  и  $D_0$  (см. обсуждение этого вопроса в [5]). Расчет  $E_d$  — задача, в принципе, чрезвычайно сложная, так как для ее решения необходимо знать поверхностный энергетический рельеф системы подложка–адатом. В настоящее время наиболее популярным теоретическим методом расчета  $E_d$  для металлов является метод внедренного атома (embedded atom method, или EAM, см. [6] и ссылки, приведенные там). Основанный на локальном методе функционала плотности и представлении полной энергии системы в виде суммы так называемой энергии внедрения (зависящей только от локальной плотности электронов) и короткодействующей электростатической энергии, EAM требует для определения характеристических параметров процедуры подгонки [5,6]. Однако и этот метод не свободен от недостатков и приводит порой к качественно неправильным результатам [7].

В работе [8] (далее I) на основании когезионного приближения к расчету адсорбционных свойств атомов  $d$ -металлов, адсорбированных на  $d$ -подложках, был предложен подход, позволяющий вычислить энергию активации поверхностной диффузии без использования подгонки. Результаты расчета  $E_d$  для диффузии атомов всех переходных (а также редкоземельных) металлов по поверхности (110) вольфрама оказались в достаточно

хорошем соответствии с имеющимися (на удивление, крайне малочисленными) экспериментальными данными. Необходимо отметить также, что метод, предложенный в I, не требует машинных расчетов. В настоящей работе мы применим когезионное приближение к расчету самодиффузии.

## 1. Когезионное приближение

В I на основании экспериментально наблюдаемой корреляции между энергией адсорбции атомов переходных металлов на  $W$  (110) и энергией когезии кристаллов, образованных этими атомами, было предложено описывать энергию адсорбции как энергию когезии “перенормированного атома”, или адатома. Было показано также, что для атомов переходных металлов, адсорбированных на  $d$ -субстратах, можно пренебречь переносом заряда и непосредственно учитывать взаимодействие адатома лишь с ближайшими атомами подложки, число которых, естественно, зависит от структуры поверхности и положения адсорбированного атома. В качестве исходной была выбрана теория когезии, развитая Харрисоном и Уиллсом [9], где электронная плотность металла представляется в виде суперпозиции квазисвободных состояний и  $d$ -состояний с учетом их гибридизации и электрон-электронного взаимодействия, описываемого моделью Томаса–Ферми. Для энергии когезии  $E_{\text{coh}}$  получено следующее выражение

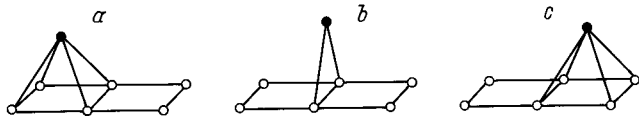
$$E_{\text{coh}} = E_s - E_b - E_c, \quad (2)$$

$$E_s = \frac{3}{4} Z_s \frac{\hbar^2 \pi^2}{md^2} (1 - a), \quad (3)$$

$$E_b = -\frac{1}{2} Z_d (1 - Z_d/10) (30.9) \sqrt{n} \frac{\hbar^2 r_d^3}{md^5}, \quad (4)$$

$$E_c = Z_d n (11.40) \frac{\hbar^2 r_d^6}{md^8}. \quad (5)$$

Здесь  $Z_{s(d)}$  — заполнение  $s(d)$ -зоны ( $Z_s + Z_d = Z$ , где  $Z$  — число валентных электронов на атом),  $a = (4/5) (3Z_s/2\pi)^{2/3}$  для  $fcc$  и  $hcp$  решеток,  $a = (6/5) (3Z_s/4\pi)^{2/3}$  для  $bcc$  структуры,  $n$  — число



Схематическая картина диффузии. *a* — исходное положение адатома, *b* — положение адатома при пересечении границы соседних поверхностных ячеек (*b*-тип диффузии), *c* — конечное положение адатома.

ближайших соседей, *d* — расстояние между ближайшими соседями в кристалле, *r<sub>d</sub>* — радиус *d*-состояния, *m* — масса электрона. Выражение (3) соответствует вкладу квазисвободных электронов в энергию когезии, (4) — вкладу *d*-зоны, формула (5) описывает сдвиг центра тяжести *d*-зоны.

В I была рассмотрена следующая упрощенная картина поверхностной диффузии. Считалось, что в процессе прыжка из одной поверхностной ячейки в другую (соседнюю) длина адсорбционной связи остается неизменной. Для поверхностной ячейки, соответствующей, например, *bcc* (110) и *fcc* (100) структурам, и диффузионного прыжка адатома через границу соседних ячеек, т.е. для *b* (bridge) типа диффузии, это изображено на рисунке (здесь и в дальнейшем считается, что в основном состоянии адатом расположен в центре элементарной ячейки). В начальной и конечной стадиях прыжка (см. рисунок, *a, c*) адатом имеет четырех ближайших соседей и, следовательно, параметр *n*, входящий в выражения (4) и (5), равен *n<sub>c</sub>* = 4. В момент перехода между ячейками (см. рисунок, *b*) *n* = *n<sub>b</sub>* = 2. В этом случае энергия активации поверхностной диффузии

$$E_d = E_{\text{coh}}(n_c) - E_{\text{coh}}(n_b), \quad (6)$$

или, с учетом (2)–(5),

$$E_d = A\xi(Z_d/d^2)(1 - Z_d/10 - B\xi),$$

$$\xi = (r_d/d)^3,$$

$$A = 69, \quad B = 2.52, \quad (7)$$

где *E<sub>d</sub>* измеряется в eV, *d* — в Å.

Для поверхности (111) *fcc* решетки, ячейка которой представляет равносторонний треугольник, для *b*-типа диффузии (*n<sub>c</sub>* = 3, *n<sub>b</sub>* = 2) получим выражение, аналогичное (7), но с *A* = 37.4, *B* = 2.32. Отметим, что если диффузионный прыжок адатома в соседнюю ячейку происходит не через ее границу, а через какой-либо атом поверхностной ячейки, т.е. имеет место *a* (атор) тип диффузии [6] (для случая, изображенного на рисунке, это соответствует прыжку адатома вдоль диагонали поверхностной ячейки), то в выражении (6) второй член в правой части должен быть заменен на *E<sub>coh</sub>* (*n<sub>a</sub>* = 1). В случае *fcc* (111) получим выражение (7) с *A* = 86.2, *B* = 2.02.

Отметим, что в нашем подходе к вычислению энергии активации поверхностной диффузии вклад квазисвободных электронов *E<sub>s</sub>* выпадает из расчета.

## 2. Обсуждение результатов

Результаты расчетов приведены в табл. 1–4. Значения расстояний между ближайшими соседями приведены в [10], *r<sub>d</sub>* — в [11,12]. При этом предполагалось, что в случае самодиффузии длина адсорбционной связи *d* совпадает с расстоянием между ближайшими соседями в объеме, т.е. релаксационными эффектами пренебрегали.

**Таблица 1.** Энергия активации поверхностной самодиффузии *E<sub>d</sub>* (в eV) для *b*-типа диффузии по поверхности (110) *bcc* подложки

Адатом	<i>E<sub>d</sub></i>	
	расчет по формуле (7): <i>A</i> = 69, <i>B</i> = 2.52	эксперимент [2]
V	0.95	0.86, 0.87, 0.90
Cr	1.23	
Fe	0.65	
Nb	1.12	
Mo	1.20	
Ta	1.19	
W	1.22	

**Таблица 2.** Энергия активации поверхностной самодиффузии *E<sub>d</sub>* (в eV) для *b*-типа диффузии по поверхности (111) *fcc* подложки

Адатом	<i>E<sub>d</sub></i>		
	расчет по формуле (7): <i>A</i> = 37.4, <i>B</i> = 2.32	теория	эксперимент
Ni	0.11	0.056, 0.063 [5]	0.33 [5]
Cu	0.05	0.026, 0.044 [5]	
Rh	0.26	—	0.16 [5]
Pd	0.10	0.031, 0.059 [5]	
Ag	0.04	0.059, 0.044 [5]	
Ir	0.25	0.11 [6]	0.22, 0.27 [6]
Pt	0.06	0.007, 0.078 [5]	0.25 [7]
Au	0.00	0.021, 0.038 [5]	

**Таблица 3.** Энергия активации поверхностной самодиффузии *E<sub>d</sub>* (в eV) для *b*-типа диффузии по поверхности (100) *fcc* подложки

Адатом	<i>E<sub>d</sub></i>		
	расчет по формуле (7): <i>A</i> = 37.4, <i>B</i> = 2.32	теория	эксперимент
Ni	0.20	0.63, 0.68 [5]	0.63 [5]
Cu	0.01	0.38, 0.53 [5]	
Rh	0.44	—	0.88 [5]
Pd	0.15	0.71, 0.74 [5]	
Ag	0.06	0.48, 0.48 [5]	
Ir	0.40	1.58 [6]	>1.02 [6]
Pt	0.07	0.44, 1.25 [5]	
Au	−0.03	0.64, 0.84 [5]	

**Таблица 4.** Энергия активации поверхностной самодиффузии  $E_d$  (в eV) для  $b$ -типа диффузии по поверхностям (111) и (100) *hcp* подложки

Адатом	$E_d$ (расчет по формуле (7))	
	$A = 37.4, B = 2.32$ (111)	$A = 69, B = 2.52$ (100)
Sc	0.21	0.12
Ti	0.37	0.67
Co	0.23	0.42
Y	0.25	0.45
Zr	0.45	0.80
Tc	0.56	0.98
Ru	0.44	0.77
Lu	0.29	0.52
Hf	0.49	0.87
Re	0.59	1.01
Os	0.45	0.75

Как и в I, мы полагали, что заполнение  $d$ -зоны переходных металлов  $Z_s = 1.5$ , и лишь для случая Cu, Ag и Au было выбрано значение  $Z_s = 2$ . В табл. 1–3 приведены также имеющиеся экспериментальные данные, а в табл. 2, 3 — результаты расчетов по методу ЕАМ [6], выполненные для двух различных потенциальных функций.

Для  $b$ -типа самодиффузии по поверхности (110) *bcc* кристаллов (табл. 1) рассчитанная нами величина  $E_d$  имеет порядок 1 eV. Исключение составляет железо, у которого самодиффузионный барьер в два раза ниже. Сопоставление с экспериментом для вольфрама показывает, что расчетное значение  $E_d$  в полтора раза превышает данные эксперимента. Как показано в I, когезионное приближение для адсорбции  $5d$ -атомов на  $W$  (110) завышает значения как энергии адсорбции, так и  $E_d$  для первой половины  $5d$ -ряда.

Для  $b$ -типа самодиффузии по поверхности (111) *fcc* кристаллов (табл. 2) наш подход дает заниженные значения  $E_d$ , за исключением Rh, для которого  $E_d$  в 1.5 раза превышает экспериментальные значения. Отметим, что для рутения  $Z_d = 7.5$ . Для никеля и палладия, имеющих  $Z_d = 8.5$ , теоретическое значение  $E_d$  соответственно в 3 и 8 раз ниже наблюдаемого, а для Cu, Ag и Au ( $Z_d = 9$ ) вообще близко к нулю. Отсюда следует, что для металлов, замыкающих  $d$ -ряды, необходимо, в рамках нашего подхода, учесть дополнительные механизмы формирования диффузионного барьера. Таковым может быть вклад квазисвободных электронов. Для центральных элементов  $d$ -рядов необходимо, по-видимому, учесть релаксации, т. е. изменения длины адсорбционной связи [7]. Отметим, однако, что наши результаты лучше соответствуют эксперименту, чем полученные в рамках метода ЕАМ [6]. Добавим, что расчет из первых принципов для Pt [7] дает для  $E_d$  значение 0.38 eV, что в полтора раза превышает экспериментальное.

Что касается соответствия результатов нашего расчета для  $b$ -типа самодиффузии по поверхности (100) *fcc*

кристаллов (табл. 3) экспериментальным данным, то тенденция здесь та же, что и в случае поверхности (111), с тем, однако, исключением, что вычисленное значение барьера для иридия ниже наблюдаемого. Отметим, что в данном случае теория [6] значительно лучше согласуется с экспериментом. Подчеркнем, что как наш подход (за исключением Cu и Au), так и ЕАМ [6], предписывают большее значение  $E_d$  для поверхности (100), чем для (111).

Результаты для  $b$ -типа диффузии по поверхностям (111) и (100) кристаллов *hcp* представлены в табл. 4. Нам, к сожалению, неизвестны какие-либо экспериментальные данные для этих кристаллов. Для всех кристаллов, кроме скандия,  $E_d$  для поверхности (100) приблизительно в два раза выше, чем для (111).

Мы также рассчитали высоту барьера для  $a$ -типа самодиффузии по поверхности (111) иридия. Наш расчет дает  $E_d = 0.68$  eV, тогда как в рамках модели ЕАМ [6] получено значение 1.43 eV. Соответствующие экспериментальные данные нам неизвестны.

Таким образом, модель расчета энергии активации поверхностной самодиффузии, предложенная в настоящей работе, лучше описывает экспериментальные данные для поверхности (111), чем модель ЕАМ, но хуже для поверхности (100). С точки зрения нашей модели заниженные значения  $E_d$  для поверхности (100), как и для металлов второй половины  $d$ -рядов, получаются вследствие неучета роли квазисвободных  $s$ -электронов. С этой точки зрения интересно рассмотреть диффузию щелочных металлов по поверхности  $d$ -подложек, так как для этого случая имеются многочисленные экспериментальные данные [3,4].

Работа выполнена в рамках программы "Поверхностные атомные структуры".

## Список литературы

- [1] A.G. Naumovets, Yu.S. Vedula. Surf. Sci. Rep. **4**, 7–8, 365 (1985).
- [2] T.T. Tsong. Rep. Prog. Phys. **51**, 6, 759 (1988).
- [3] R. Gomer. Rep. Prog. Phys. **53**, 7, 917 (1990).
- [4] E.S. Seebauer, C.E. Allen. Prog. Surf. Sci. **49**, 3, 267 (1995).
- [5] C.L. Liu, J.M. Cohen, J.B. Adams, A.F. Voter. Surf. Sci. **253**, 3, 334 (1991).
- [6] C.M. Chang, C.M. Wei, S.P. Chen. Phys. Rev. **B54**, 23, 17083 (1996).
- [7] P.J. Feibelman, J.S. Nelson, G.L. Kellogg. Phys. Rev. **B49**, 15, 10548 (1994).
- [8] S.Yu. Davydov, S.K. Tikhonov. Surf. Sci. **371**, 1, 157 (1997).
- [9] J.M. Wills, W.A. Harrison. Phys. Rev. **B29**, 10, 5486 (1984).
- [10] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). 792 с.
- [11] J.M. Wills, W.A. Harrison. Phys. Rev. **B28**, 8, 4363 (1983).
- [12] У. Харрисон. Электронная структура и свойства твердых тел. Мир, М. (1983). Т. 2. 334 с.